3

NOTICE

SUR LES

TITRES & TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. J. RIBAN

Professeur chargé du cours d'analyse chimique et maître de conférences
à la Faculté des Sciences de Paris,
Professeur à l'École nationale des Beaux-Arts,
Docteur en médecine, docteur ès sciences,
Membre du Conseil d'hygiène et de salubrité de la Seine,
Lauréat de l'Institut, etc.

PARIS
TYPOGRAPHIE A. DAVY
52, Rue Madame, 52

1890

INDEX

GRADES

TITRES ET FONCTIONS

Docteur en médecine, 1863.

Docteur ès sciences physiques, 1875.

Professeur de chimie à l'École normale d'enseignement secondaire spécial de Cluny (*Cours de chimie générale et de technologie*), 1866 à 1869.

Préparateur du cours de chimie générale et d'analyse chimique au Collège de France, 1869 à 1876.

Chef des travaux chimiques du laboratoire des hautes études au Collège de France, 1869 à 1876.

Chirurgien aide-major à l'hôpital militaire Saint-Martin (1re division des blessés), pendant et après la guerre de 1870

Fonctions actuelles

Maître de conférences, et Directeur-adjoint du laboratoire d'enseignement chimique et de recherches à la Faculté des sciences de Paris.

Professeur de physique et chimie à l'École nationale des Beaux Arts (1).

Professeur chargé du cours d'analyse chimique à la Faculté des sciences.

Membre du conseil d'hygiène et de salubrité de la Seine.

(1) Ce cours est relatif aux applications de ces sciences à l'architecture et particulièrement aux questions d'hygiène publique et privée qui la concernent.

Autres cours ou conférences en dehors de ces diverses fonctions

Conférences à l'Exposition universelle de 1867 sur la classe 44 (section des produits chimiques), par délégation du ministre de l'Instruction publique.

Leçons faites au Collège de France sur les carbures térébéniques, 2e semestre 1877.

Cours de chimie pour l'enseignement secondaire des jeunes filles à la Sorbonne, depuis 1882 inclusivement jusqu'à l'année 1886 inclusivement.

DISTINCTIONS HONORIFIQUES

Lauréat de l'Institut. (Prix Jecker, chimie.)

Officier de l'Instruction publique.

Chevalier de la Légion d'honneur.

Porté en première ligne, en 1887, sur la liste de candidats présentée à l'Académie de médecine par la section de physique et de chimie médicales.

LISTE ET EXPOSÉ

DES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE M. J. RIBAN

LISTE DES TRAVAUX

1° *Sur le principe toxique du Redoul* (*Coriaria myrtifolia*).

Thèse de doctorat en médecine. Brochure in-8°, année 1863.
Honorée, sur la proposition de la Faculté, d'une lettre de félicitations du Ministre de l'instruction publique.

2° *Sur le principe toxique du Coriaria myrtifolia* (*Redoul*). *Partie physiologique.*

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LVII, p. 798.)

3° *Sur la Coriamyrtine et ses dérivés* (1re *partie*).

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXIII, p. 476.)

4° *Sur la Coriamyrtine et ses dérivés* (2e *partie*).

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXIII, p. 680.)

5° *Sur un nouvel épanchement volcanique* (*en collaboration avec M. Cazalis de Fondouce*).

(Mémoires de l'Académie des sciences et lettres de Montpellier.)

6° *Action de la chaleur sur l'alcool amylique.*

(Bulletin de la Société chimique, t. XIV, p. 98.)

7° *Sur le pouvoir rotatoire dans la série amylique.*
Bulletin de la Société chimique, t. XV, p. 3.)

8° *Sur les produits de condensation de l'aldéhyde valérique.*
(Bulletin de la Société chimique, t. XIII, p. 24.)

9° *Sur les aldéhydes condensés avec élimination d'eau ou Aldanes.*
(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXV, p. 96.)

10° *Sur le térébène,*
(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXVI, p. 1547.)

11° *Sur le chlorhydrate de térébène et l'isomérie des composés de formule $C^{10}H^{16}$, HCl.*
(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXVII, p. 483.)

12° *Sur la transformation de l'essence de térébenthine en Cymène.*
(Bulletin de la Société chimique, t. XXI, p. 4.)

13° *Sur l'isomérie du térébenthène et du térébène au point de vue physique.*
(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXVIII, p. 288.)

14° *Sur l'isotérébenthène.*
(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXIX, p. 223)

15° *De l'isotérébenthène au point de vue physique.*
(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXIX, p. 314.)

16° *Sur un polymère solide de l'essence de térébenthine, le tétratérébenthène.*
(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXIX, p. 389.)

17° *Sur les symboles employés dans la désignation des pouvoirs rotatoires.*

(Bulletin de la Société chimique, nouvelle série, t. XXII, p. 492.)

18° *Sur les camphènes.*

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t LXXX, p. 1307.)

19° *Isomérie des chlorhydrates C^{10} H^{16}, HCl.*

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXX, p. 1330.)

20° *Sur la transformation du camphre des laurinées en camphène et réciproquement des camphènes en camphre.*

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXX, p. 1381.)

21° *Mémoire sur les carbures térébéniques et leurs isoméries.*

(Annales de chimie et de physique, série 5, t. VI, p. 5 et pages 215, 353, 473, Thèse de doctorat ès sciences, 1875, Paris.)

Ce mémoire a valu à son auteur le titre de lauréat de l'Institut (prix Jecker).

22° *Sur quelques propriétés des sulfures de platine au point de vue analytique.*

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXXV, p. 283.)

23° *Sur la transformation de l'amidon en glucose par l'eau froide.*

(Bulletin de la Société chimique, t. XXXI, p. 10.)

24° *Des combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec le chlorure cuivreux et de son dosage dans les mélanges gazeux. Dosage de l'hydrogène arsénié.*

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXXVIII, p. 581.)

25° *Transformation de l'aldehyde benzoïque en dicrésyle et anthracène.*

(Bulletin de la Société chimique, t. XXXII, p. 483.)

26° *Sur un nouvel eudiomètre.*

(Annales de chimie et de physique, série 5, t. XXIII, p. 124.)

27° *Sur la décomposition des formiates métalliques en présence de l'eau. — Production de quelques espèces minerales cristallisées.*

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XCIII, p. 1023.)

28° *Même sujet et même titre* (2° *mémoire*).

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XCIII, p. 1082.)

29° *Sur la décomposition de quelques acétates métalliques en présence de l'eau. — Productions d'espèces minérales cristallisées.*

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XCIII, p. 1140.)

30° *Sur la réduction de la magnésie par le charbon et le chlore.*

(Rapport sur l'Ecole pratique des Hautes Etudes, p. 44, ann. 1883)

31° *Sur une méthode de transformation du phosphate tricalcique en composés chlorés du phosphore.*

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XCV, p. 1160)

32° *Sur l'ambréine.*

(Rapport sur l'Ecole pratique des Hautes Etudes, ann. 1885-86.)

33° *Nouvelles réactions colorées des carbures aromatiques.*

(Ibid., ann. 1885-86.)

34° *Nouveau procédé de dosage et de séparation du zinc.*

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. CVII, p. 341, ann. 1888.)

35° *Sur le dosage et la séparation du zinc en présence du fer et du manganèse.*

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. CX, p. 1196.)

36° *Sur le dosage du fer en général et dans le sang en particulier à l'aide des colorimètres.*

(En cours de publication.)

Collaboration au Dictionnaire de chimie de M. Wurtz.

(Voir page 40 la liste des sujets traités.)

Collaboration à l'Encyclopédie chimique de M. Frémy.

(Voir également page 40 l'énumération des monographies que nous avons publiées dans ce recueil.)

EXPOSÉ SOMMAIRE

DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

La chimie organique, la chimie minérale et la chimie analytique ont été successivement l'objet de nos travaux de recherches; nous en donnons ici un aperçu très sommaire, en conservant sensiblement l'ordre chronologique :

I. — Recherches expérimentales sur le principe toxique du Redoul (*coriaria myrtifolia*).

(Broch. grand in-8° de 78 pages, ann. 1863.)

Le redoul ou corroyère à feuille de myrte est un arbrisseau des contrées méridionales de l'Europe; il croît en abondance sur les bords des ruisseaux en Italie, en Espagne et dans le sud de la France. Les diverses parties de la plante sont vénéneuses. Les feuilles ont été souvent employées à la falsification des sénés et ont produit, dès lors, des accidents parfois mortels; les fruits, d'une saveur agréable, ont fait de nombreuses victimes en diverses circonstances, notamment dans les rangs de l'armée française au siège de Figuières.

Dans ce travail je réunis d'abord les caractères botaniques et chimiques qui permettent de distinguer le redoul et le séné considérés isolément ou mélangés. Puis je rassemble

et je décris tous les cas d'empoisonnement observés avec le redoul ou avec le séné adultéré par cette plante ; ils étaient épars dans les annales de la médecine et généralement ignorés. De leur discussion, nous déduisons, pour la première fois, les caractères de cet empoisonnement, la durée de l'absorption, les symptômes observés, la marche, la durée, la terminaison, le diagnostic et le pronostic souvent fâcheux. Enfin, nous essayons de donner quelques indications sur un traitement dont il est difficile de préjuger la valeur en présence d'une matière aussi vénéneuse et toujours prompte en ses effets.

Par une série d'expériences faites avec le suc ou l'extrait de la plante sur les animaux à sang chaud, nous établissons que les caractères et les phases de l'empoisonnement sont les mêmes chez l'homme et chez les animaux.

Il restait encore à isoler le principe vénéneux de la corroyère à feuille de myrte, qui avait échappé jusqu'alors aux investigations de nos prédécesseurs, attendu que, comme je l'ai établi depuis, décomposable à la fois par les acides et par les alcalis, il était détruit au cours des manipulations. J'ai dû, pour le découvrir, imaginer une méthode spéciale qui consistait à traiter le suc du végétal par divers dissolvants ou précipitants et à essayer chacune des parties obtenues sur les animaux ; le principe cherché pouvait être ainsi localisé. Cette marche, surtout physiologique, apparut alors comme nouvelle, elle m'a permis d'isoler le principe vénéneux de la corroyère à feuille de myrte que j'ai appelé coriamyrtine. C'est un glucoside bien cristallisé jouissant au plus haut degré des propriétés vénéneuses de la plante.

Dès lors en possession de ce principe défini, j'étudiai son action physiologique aux divers degrés de l'échelle animale, sur des animaux à sang chaud, à sang froid, sur des insectes, etc... C'est un poison violent agissant à de très faibles doses et dont les effets sont, à certains égards, comparables à ceux de la strychnine dont la fonction chimique est absolument distincte. Les animaux, en proie à des convul-

sions alternativement tétaniques et eloniques, succombent à l'épuisement nerveux et à l'asphyxie révélée par les autopsies. La sensibilité est complètement abolie, ce qui éloigne des effets de la strychnine ; la pupille est contractée et elle peut l'être par de simples instillations sur la cornée. La rigidité cadavérique survient très rapidement après la mort.

Il serait à désirer que cette matière, si active et facile à doser comme principe défini, vienne prendre sa place parmi les agents thérapeutiques.

Cette longue suite de recherches a fait le sujet de notre thèse de doctorat en médecine, elle a été honorée, à la demande de la Faculté, d'une lettre de félicitations du ministre de l'instruction publique.

II. — Sur le principe toxique de la coriaria myrtifolia (*Redoul*).

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LVII, p. 798.)

Nous exposons, avec quelques changements et additions, le résultat de nos expériences relatives à l'action physiologique de la coryamyrtine sur les animaux.

III. — Sur la coriamyrtine et ses dérivés (1re *partie*).

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t, LXIII, p. 746.)

Dans ce mémoire, exclusivement consacré à la partie chimique, nous donnons la préparation en grand de ce nouveau principe vénéneux, indication fort utile le jour où l'on voudra l'employer comme agent thérapeutique. Puis nous étudions ses propriétés physiques, sa forme cristalline, son pouvoir rotatoire,etc...Chemin faisant,nous découvrons une belle réaction colorée de la coriamyrtine, qui permet d'en déceler les plus faibles traces, et dont il n'est pas besoin de

faire ressortir l'importance dans les empoisonnements accidentels ou au point de vue médico-légal.

IV. — **Sur la coriamyrtine et ses dérivés** (2me *partie*).

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXIII, p. 680.)

Dans ce deuxième mémoire, j'établis la composition chimique de la coriamyrtine, sa formule $C^{30}H^{36}O^{10}$ corroborée par l'étude de ses dérivés et sa fonction chimique.

La coriamyrtine donne un composé dibromé; sous l'influence des bases, baryte, strontiane, chaux, etc., elle s'assimile les éléments de l'eau pour se changer en un acide formant avec les bases de véritables sels ayant pour formule générale $C^{36}H^{46}MO^{16}$.

Les acides dilués la dédoublent, à la manière des glucosides, en donnant un corps résineux et une substance réductrice non fermentescible.

Elle forme avec l'anhydride acétique un dérivé hexacétique, $C^{30}H^{30}(C^2H^3O)^6O^{10}$, $3H^2O$.

V. — **Sur un nouvel épanchement volcanique.**

(Mémoires de l'Académie des sciences et lettres de Montpellier.)

Dans ce mémoire, en collaboration avec M. Cazalis de Fondouce, nous faisons une étude géologique d'un épanchement volcanique que nous avons découvert aux environs de Montpellier, puis nous décrivons les espèces minérales que nous y avons rencontrées. Cet affleurement volcanique avait échappé aux investigations des géologues qui avaient parcouru ces contrées.

VI. — Action de la chaleur sur l'alcool amylique.

(Bulletin de la Société chimique, t XIV, p. 98.)

L'appareil de polarisation de M. Cornu, doué d'une grande sensibilité, m'a permis de constater que les alcools amyliques de fermentation déviant à gauche le plan de polarisation de la lumière ne subissent aucune variation dans leur pouvoir rotatoire, lorsqu'on les chauffe en tube clos à 240°. C'est à peine si ce pouvoir rotatoire diminue lorsqu'on porte ces alcools à 300°

VII. — Sur le pouvoir rotatoire dans la série amylique.

(Bulletin de la Société chimique, t. XV, p. 3.)

Divers alcools amyliques lévogyres, provenant de la fermentation du riz, de la pomme de terre ou de la betterave, m'ont donné par oxydation une aldéhyde dextrogyre, et l'examen optique de la partie non transformée prouve que l'alcool inactif est plus attaqué que le gauche par l'agent oxydant.

L'éthérification au moyen de l'acide oxalique m'a fourni un éther dextrogyre dont la saponification montre que l'alcool actif est plus rapidement éthérifié que l'inactif.

Enfin, sous l'action du sodium, c'est encore l'alcool lévogyre qui se transforme le plus facilement en alcool sodé.

Il ressort de ces expériences que les deux alcools amyliques mélangés dans les produits de la fermentation offrent des résistances inégales à l'action des réactifs. On sait le parti que M. Lebel a tiré depuis de cette circonstance dans ses travaux sur les alcools amyliques.

VIII. — Sur les produits de condensation de l'aldéhyde valérique.

(Bulletin de la Société chimique, t. XIII, p. 24.)

Cette note a trait à l'action de la chaleur seule sur l'aldéhyde valérique, en vase clos, à la température de 240°. Elle se transforme, avec élimination d'eau, en un produit nouveau $C^{10}H^{18}O$ représentant deux molécules d'aldéhyde moins une molécule d'eau.

IX. — Sur les aldéhydes condensées avec élimination d'eau ou aldanes.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXV, p. 96.)

La formation du produit de condensation de l'aldéhyde valérique $C^{10}H^{18}O$ par la chaleur seule m'a porté à penser que l'action des métaux décomposant l'eau, tels que le sodium et le zinc, déterminerait facilement, à température relativement basse, la formation de produits condensés avec élimination d'eau. L'expérience a vérifié ces prévisions ; je montre en effet que, à froid, sous l'influence du sodium, l'aldéhyde ordinaire engendre des produits de condensation tels que l'aldol, l'anhydride de l'aldol et des matières encore plus condensées.

L'aldéhyde valérique donne pareillement à froid le corps $C^{10}H^{18}O$ susmentionné.

En substituant le zinc au sodium, mais en élevant la température à 100°, il se fait avec l'aldéhyde ordinaire, de l'hydrate de zinc et, outre les substances précédentes, de l'aldéhyde crotonique et un nouveau produit condensé $C^{6}H^{10}O^{2}$ représentant 3 molécules d'aldéhyde acétique moins une molécule d'eau.

L'aldéhyde valérique donne lieu à la même formation d'hydrate de zinc et du produit condensé que j'ai signalé plus haut.

Mais l'acétone, aldéhyde de l'alcool isopropylique, placée dans les mêmes conditions, en présence du zinc, reste absolument inaltérée, même à la température de 290°.

J'ai désigné cette nouvelle classe de composés, sortes d'anhydrides des aldéhydes, sous le terme générique d'*aldanes*, qui rappelle leur origine et leur mode de formation par déshydratation.

Cette nomenclature a été adoptée par M. Wurtz dans ses beaux travaux sur les dérivés de l'aldol.

X. — Sur le térébène.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXVI, p. 1517.)

On sait que, en traitant par une faible quantité d'acide sulfurique l'essence de térébenthine, H. Sainte-Claire Deville avait obtenu un nouvel hydrocarbure qu'il désignait sous le nom de térébène et qui, jouissant de propriétés distinctes, formait avec l'acide chlorhydrique un sous-chlorhydrate. Je démontre que le carbure, tel qu'on le connaissait jusqu'à ce jour, n'est pas un composé défini, mais un mélange de cymène $C^{10}H^{14}$ et de véritable térébène $C^{10}H^{16}$ que j'ai isolé et dont je fais connaître les propriétés et les transformations.

Cet isomère de l'essence de térébenthine est bien moins oxydable que son générateur; il produit avec l'acide chlorhydrique un monochlorhydrate solide $C^{10}H^{16}$, HCl isomérique avec le camphre artificiel. Le sous-chlorhydrate, anciennement décrit, n'était qu'une dissolution de monochlorhydrate dans le cymène, ce que la composition centésimale était impuissante à faire soupçonner.

Le térébène ne donne pas de dichlorhydrate, je l'ai changé ultérieurement en un polymère, le ditérébène. Introduisant

en chimie organique l'usage du trichlorure d'antimoine, je montre que, à l'aide de ce réactif, on peut obtenir des polymères plus avancés, tels que le tétratérébène, etc.

J'établis enfin que le cymène formé dans la préparation du térébène est dû à l'oxydation de ce dernier aux dépens de l'acide sulfurique employé ; il se dégage, en effet, de l'acide sulfureux.

$$C^{10}H^{16} + SO^4H^2 = C^{10}H^{14} + SO^2 + H^2O.$$

Ce cymène est identifié ensuite avec celui de l'essence de cumin et du camphre.

Chemin faisant, une matière camphrée, formée accessoirement aux dépens du térébène, est signalée en même temps que la production de carbures forméniques.

XI. — Sur le chlorhydrate de térébène et l'isomérie des composés de formule $C^{10}H^{16}HCl$.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXVII, p. 483)

Le chlorhydrate de térébène, ainsi que je l'établis, exige des précautions spéciales pour être obtenu pur à cause d'un commencement de dissociation qu'il éprouve déjà au-delà de 100°. Aussi est-on obligé de le sublimer dans le gaz chlorhydrique.

Pour le même motif, son point de fusion doit être déterminé sous légère pression dans une atmosphère de gaz s'opposant à la dissociation. Cette nouvelle manière de procéder, que j'ai imaginée pour le composé chlorhydrique du térébène, étendue aux autres chlorhydrates, m'a permis de déterminer avec exactitude leur point de fusion jusqu'alors inconnu et si utile dans l'établissement de leurs isoméries.

Le chlorhydrate de térébène est dissocié déjà par l'eau froide en acide chlorhydrique et en un carbure solide cris-

tallisé que j'ai appelé β camphène; à 100° il régénère un carbure liquide, le térébène; l'alcool produit avec lenteur un dédoublement analogue.

Par l'action comparative de l'eau à 100° sur les chlorhydrates de térébène, de camphène actif et inactif, sur les éthers chlorhydriques du camphre de Bornéo naturel et artificiel, sur le chlorhydrate de térébenthène, tous corps de même formule, j'établis nettement l'isomérie de ces divers composés.

Signalons encore incidemment l'action décomposante de l'eau, mais à 200°, sur le chlrohydrate de térébenthène qui régénère non point le térébenthène initial, comme on aurait pu le penser, mais un autre carbure liquide le térèbène.

XII. — Sur la transformation de l'essence de térébenthine en cymène.

(Bulletin de la Société chimique, t. XXI, p. 4)

M. Wright ayant avancé, dans l'un de ses mémoires, que le cymène obtenu dans la préparation du térébène préexistait dans l'essence de térébenthine employée, je démontre d'abord que la proportion de cymène obtenue est très considérable et bien supérieure à celle que l'on croit exister dans l'essence primitive.

Par de nouvelles expériences j'établis que déjà à froid, à 0°, en évitant toute élévation de température, l'acide sulfurique change par oxydation le térébène pur en cymène avec dégagement d'acide sulfureux et que, à la température de 20°, la transformation est si rapide qu'elle a déjà lieu avant que l'on ait eu le temps de faire réagir tout l'acide mis en œuvre. De telle sorte que le cymène, considéré par divers auteurs comme préexistant dans l'essence de térébenthine, doit avoir été formé, partiellement ou en totalité, par l'acide sulfurique employé sous le prétexte d'en séparer le cymène.

M. Orlowski, qui a constaté depuis l'exactitude de mes expériences, a montré également qu'en exagérant les doses d'acide sulfurique on peut arriver à obtenir une quantité de cymène bien supérieure à celle du térébène recueilli.

XIII. — Sur l'isomérie du térébenthène et du térébène au point de vue physique.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXVIII, p. 288.)

On pouvait se demander si une aussi grande dissemblance dans les propriétés chimiques de deux isomères, tels que le térébène et le térébenthène, entraînerait une différence notable dans les propriétés physiques. C'est pour résoudre cette question que j'ai étudié avec beaucoup de soin les constantes physiques de ces deux corps pris dans un grand état de pureté.

Nous avons déterminé successivement le pouvoir rotatoire, le point d'ébullition, les densités aux diverses températures par les procédés rigoureux de Regnault.

La mesure des indices de réfraction a été effectuée avec les raies de la vapeur d'eau, du sodium et avec celles du spectre d'étincelle du magnésium, ce qui pouvait nous permettre de saisir quelque différence dans une aussi grande étendue du spectre.

Il résulte de l'ensemble de nos déterminations que le térébenthène et le térébène, dissemblables par leurs caractères chimiques, ont même point d'ébullition, même densité, mêmes indices, etc. Ils ne diffèrent sensiblement, au point de vue purement physique, que par le pouvoir rotatoire relativement considérable pour le térébenthène (— 40°,3 pour le jaune moyen) et nul pour le térébène.

XIV. — De l'isotérébenthène.

(Comptes rendus à l'Académie des sciences, t. LXXIX, p. 223.)

Poursuivant le travail d'ensemble que j'ai entrepris sur les carbures d'hydrogène que l'on peut dériver de l'essence de térébenthine, j'ai cherché à obtenir un nouvel isotérébenthène en partant du térébenthène gauche et en le soumettant à une chaleur de 300°, comme l'avait fait M. Berthelot pour le térébenthène dextrogyre. J'ai produit ainsi un nouveau carbure isomérique ayant même point d'ébullition et presque même pouvoir rotatoire que celui de M. Berthelot, il s'en distingue par ses propriétés chimiques.

Avec l'acide chlorhydrique, il donne un monochlorhydrate liquide $C^{10}H^{16}$,HCl bouillant à 210° et nous offrant le premier exemple d'un monochlorhydrate liquide défini et pouvant distiller sans altération sensible.

Ce chlorhydrate dissous dans l'éther et traité par le gaz chlorhydrique se change en bichlorhydrate cristallisé $C^{10}H^{16}$, 2HCl ce que l'on n'observe, dans les mêmes conditions, avec aucun autre chlorhydrate connu.

Enfin, nous montrons que ce carbure $C^{10}H^{16}$ peut être changé en cymène $C^{10}H^{14}$ bouillant à la même température que son générateur, exemple singulier de la soustraction d'une molécule d'hydrogène n'apportant aucune variation dans le point d'ébullition.

XV. — De l'isotérébenthène au point de vue physique.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXIX, p. 314.)

J'étudie les propriétés physiques du β isotérébenthène et les compare à celle de l'isotérébenthène de M. Berthelot et des carbures isomériques térébenthène et térébène.

Quoique ces deux isotérébenthènes, dérivés d'essences distinctes, aient sensiblement le même point d'ébullition et le même pouvoir rotatoire, je montre qu'ils sont différents par leurs propriétés chimiques et dès lors isomériques.

De l'étude comparative des densités aux diverses températures il résulte que le β isotérébenthène est moins dense que ses isomères, le térébenthène et le térébène. Comme il s'est formé par la seule action de la chaleur sur le térébenthène, n'est-il pas permis de penser que ce nouvel état isomérique depend, peut-être, de ce que les atomes écartés par la chaleur ne reviennent plus à leur distance première. Et j'émets dès lors cette opinion qu'indépendamment des isoméries que l'on cherche à expliquer exclusivement aujourd'hui par l'arrangement variable des atomes, il doit exister une nouvelle classe d'isoméries dépendant simplement de leur distance.

L'indice de réfraction du β isotérébenthène pour les diverses raies est plus grand que celui du térébenthène et du térébène, il en est de même de l'énergie réfringente spécifique, ce qui prouve, contrairement à une opinion que l'on cherche à accréditer, que l'énergie réfringente spécifique ne dépend pas exclusivement de la composition centisémale des corps et que celle-ci ne saurait être toujours calculée en partant des modules de réfringence.

XVI. — Sur un polymère solide de l'essence de térébenthine, le tétratérébenthène.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXIX, p. 339.)

On sait que le térébenthène traité par l'acide sulfurique fournit un polymère liquide, le colophène, et des produits plus condensés et visqueux.

J'ai signalé l'action polymérisante du protochlorure d'antimoine, à l'aide de ce nouveau réactif je change le térébenthène en un carbure solide, le tétratérébenthène $C^{40}H^{64}$ de

même composition centisémale mais d'un poids moléculaire quadruple.

C'est un solide transparent, d'une couleur citrine, insoluble dans l'alcool et qui rappelle, par son aspect et quelques-unes de ses propriétés, la colophane que l'on dérive de la térébenthine. Il donne un bichlorhydrate $C^{40}H^{64}2\ HCl$.

Ce carbure exposé à l'air, à l'état de division, absorbe lentement l'oxygène, ce qui permet d'expliquer la formation de certains composés oxygénés et des acides que l'on rencontre dans la térébenthine brute et dans la colophane.

A une température élevée, le tétratérébenthène se résout en carbures moins condensés, l'isotérébenthène et le colophène solubles dans l'alcool, tandis que le carbure initial ne l'est point.

Cette réaction m'a permis de donner une théorie de certaines pratiques industrielles en usage dans la préparation des vernis. La température élevée à laquelle on soumet au préalable les matières résineuses, suivant le procédé de M. Violette, a pour but de les transformer en des polymères moins condensés, toujours plus solubles dans les dissolvants que leurs générateurs. On sait d'ailleurs que dans les produits de la décomposition de ces substancces se retrouvent les carbures $C^{10}H^{16}$ et $C^{20}H^{32}$ de mes expériences.

Nous montrons enfin en terminant ce travail, que l'essence de térébenthine produit avec le trichlorure d'antimoine un phénomène de coloration intense qui permet de déceler des traces de ce carbure ; ce sujet se trouve développé dans un de nos mémoires ultérieurs.

XVII. — Sur les symboles employés dans la désignation des pouvoirs rotatoires.

(Bulletin de la Société chimique, nouv. série, t. XXII, p. 492.)

Les anciennes déterminations polarimétriques ont été

faites avec les appareils de Biot ou de Soleil et établies pour la teinte sensible, on les représente par le symbole [α] j.

Les nouvelles observations, effectuées à l'aide des appareils Djelet-Cornu ou de Wilde éclairées par la lumière du sodium, ont continué à être désignées par le même symbole.

Nous faisons observer que la longueur d'onde de la lumière du sodium étant différente de celle du jaune moyen relatif à la teinte sensible, il en résulte une erreur qui amène à une confusion d'autant plus regrettable que l'observateur néglige de désigner la nature de l'appareil dont il s'est servi. C'est ainsi que les nombres donnés par divers expérimentateurs pour les pouvoirs rotatoires de la quinine, de la cinchonidine, etc., présentent des écarts énormes.

Pour remédier à cet état de choses, nous avons proposé, tout en conservant pour le jaune moyen le symbole [α] j, de désigner par le symbole [α] D les nouvelles observations faites avec la flamme monochromatique du sodium et par conséquent rapportées à la raie D de Fraunhofer. Le calcul permettant ensuite de passer de l'un à l'autre mode de notation.

Cette modification si nécessaire et si simple a été adoptée depuis cette époque dans les mémoires de chimie.

XVIII. — Sur les camphènes.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXX, p. 1307.)

Lescamphènes sont des carbures solides, cristallisés, isomériques avec l'essence de térébenthine, découverts par M. Berthelot.

Après avoir fait connaître un nouveau mode de préparation du camphène actif, qui consiste à saponifier le chlorhydrate de térébenthène par la potasse alcoolique, j'étudie

les propriétés de ce corps pour les comparer à celles de tous les autres isomères précédemment examinés.

Le camphène actif a le même point d'ébullition que ses isomères, mais il a une densité plus grande à l'état liquide. Son pouvoir rotatoire, plus considérable que celui de tous les autres, varie avec la quantité du dissolvant employé pour le dissoudre; exprimé en fonction de cette quantité, il est représenté par une droite dont nous établissons l'équation et qui nous donne, en y faisant le poids du dissolvant égal à zéro, ce que nous appelons le pouvoir rotatoire limite.

Après une étude complète du chlorhydrate de camphène et de sa décomposition, nous donnons un nouveau mode de préparation du camphène inactif que nous avons obtenu, pour la première fois, dénué de tout pouvoir rotatoire, en décomposant le chlorhydrate de camphène actif par l'acétate de soude.

Signalons enfin deux camphènes que nous dérivons, l'un du térébène, l'autre du camphre de Bornéo.

XIX. — Isomérie des chlorhydrates $C^{10}H^{16}HCl$.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXX, p. 1330.)

Le nombre des chlorhydrates de cette formule est assez considérable, il résulte de l'ensemble de nos expériences qu'ils sont isomériques. Je l'établis par l'action de l'eau à froid ou à 100°, par les produits de leur dédoublement sous l'influence des stéarates ou des acétates alcalins et de la potasse alcolique.

Ils peuvent être rapportés à trois types principaux: 1° type chlorhydrate de térébenthène, 2° type chlorhydrate de térébène, 3° type chlorhydrate de camphène.

L'isomérie de ces corps ressort clairement de l'action de l'eau à 100° exprimée en fonction du temps, elle est représentée par des courbes qui montrent la vitesse de la réaction

pour les divers isomères. La méthode que nous avons employée pour établir ces isoméries est apparue alors comme nouvelle. Elle montre les différences entre les types fondamentaux et la stabilité intermédiaire des éthers chlorhydriques du camphre de Bornéo; elle fait voir en outre que les vitesses de décomposition des chlorhydrates de térébène et des divers camphènes se confondent et que dès lors les camphènes peuvent être envisagés comme des isomères solides du type térébène.

Enfin de tous ces résultats nous déduisons un moyen pratique et rapide pour reconnaître, étant donné un chlorydrate, à quel type il appartient.

XX. — Sur la transformation du camphre des laurinées en camphène et réciproquement des camphènes en camphre.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXX, p. 1381.)

M. Berthelot a montré que le camphène, oxydé par le noir de platine ou par l'acide chromique, donne un camphre. Comme les propriétés de ce corps ou de ses dérivés, propres à établir son isomérie ou son identité avec le camphre ordinaire, n'avaient point été publiées, j'ai cru devoir le préparer en quantité suffisante pour étudier ses caractères.

Je l'obtiens, sur une grande échelle, en oxydant le camphène actif lévogyre par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. On constate en outre la production d'acide acétique et d'acides gras supérieurs.

Le camphre obtenu fond sensiblement à la même température que le camphre des laurinées, son pouvoir rotatoire est de sens inverse et par conséquent de même sens que celui du camphre de matricaire mais d'une intensité moindre. Il en résulte que pour obtenir un camphre déviant dans le même sens que celui des laurinées, il faudra sans doute par-

tir d'un camphène dextrogyre dérivé de l'essence de térébenthine anglaise.

Le camphre de synthèse donne un acide camphorique lévogyre fondant à une température plus élevée, 198°, que l'acide camphorique ordinaire.

Par ses propriétés et par celles de ses dérivés, il se montre donc isomérique avec le camphre des laurinées.

On a vu figurer à l'Exposition universelle de 1878 des quantités relativement considérables de camphre synthétique préparé par MM. Billaudot d'après les indications du présent mémoire.

Réciproquement, il devenait très important d'effectuer le retour inverse du camphre aux camphènes. J'ai réalisé cette transformation en changeant d'abord le camphre les laurinées en Bornéol, puis celui-ci en éther chlorhydrique qui, par saponification, donne le camphène $C^{10}H^{16}$ carbure cristallisé comme le camphre dont il dérive. Voici les équations des transformations diverses par lesquelles nous avons dû passer pour atteindre ce but :

$$C^{10}H^{16} + H^2 = C^{10}H^{16}O.$$

$$C^{10}H^{16}O + HCl = C^{10}H^{16},HCl + H^2O.$$

$$C^{10}H^{16},HCl + KOH = C^{10}H^{16} + KCl + H^2O.$$

Ainsi se trouve fermé le cycle des réactions qui relient les camphènes aux camphres.

XXI. — Sur les carbures térébéniques et leurs isoméries.

(Thèse pour le doctorat ès sciences, Paris, 1875. Annales de chimie et de physique, 5e série. 1re partie, t. VI, p. 5 ; 2e partie, Ibid., p. 215 ; 3e partie, Ibid., p. 353 ; 4e partie, Ibid., p. 473.)

Dans ce mémoire fort étendu on trouve, indépendamment de nombreuses recherches inédites, coordonnés et considéra-

blement développés, tous les travaux que nous avons publiés depuis plusieurs années sur l'essence de térébenthine, sur les carbures isomériques que l'on en dérive, sur les chlorhydrates auxquels ils donnent naissance. Nous établissons et discutons l'isomérie de tous ces corps en faisant concourir à la fois à cette détermination les données de la chimie et de la physique et en attribuant à cette dernière une part plus considérable qu'on ne le fait d'ordinaire en chimie. Qu'il nous suffise de donner les principales divisions de ce mémoire en six chapitres précédés d'un historique des carbures térébéniques et des questions qui s'y rattachent.

Chapitre I. — Du térébenthène. Polymères. Du tétratérébenthène.

Chapitre II. — Des isotérébenthènes.

Chapitre III. — Du térébène.

Chapitre IV. — Des camphènes.

Chapitre V. — De la transformation du camphre en camphènes et réciproquement des camphènes en camphre.

Chapitre VI. — Parallèle des carbures $C^{10}H^{16}$ et de leurs chlorhydrates $C^{10}H^{16}HCl$. Diagnose de ces chlorhydrates. Classification des carbures térébéniques.

Signalons, parmi les nombreuses additions à nos travaux antérieurs, une étude du térébenthène et du colophène, des recherches sur le chlorhydate liquide de térébenthène où nous démontrons son isomérie avec le chlorhydrate liquide de β isotérébenthène, une réaction colorée avec le perchlorure de fer tout à fait caractéristique des bichlorhydrates et permettant d'en déceler des traces dans les réactions.

Etablissant que le trichlorure d'antimoine prend au contact des vapeurs des carbures térébéniques susceptibles de former des bichlorhydrates tels que le térébenthène, l'isoté-

rébenthène, le citrène, etc., une coloration rouge de sang, nous en déduisons un moyen pour reconnaître de faibles quantités de ces matières diffusées dans l'atmosphère. Les carbures qui ne forment que des monochlorhydrates tels que le térébène, les camphènes, etc.., ne produisant aucune coloration, peuvent être de la sorte distingués des précédents.

Signalons également quelques-unes de nos expériences établissant l'affinité relative des carbures térébéniques pour l'oxygène et les modifications considérables que peuvent apporter les acides, mêmes dilués, au pouvoir rotatoire de ces composés.

Ce mémoire a fait l'objet de notre thèse de doctorat ès sciences présentée à la Faculté de Paris ; il a valu à son auteur le titre de lauréat de l'Institut (prix Jecker).

XXII. — Sur quelques propriétés du sulfure de platine au point de vue analytique.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXXV, p. 283.)

Le sulfure de platine, Pt S^2, avait été considéré, jusqu'à ce jour, comme soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et les sulfures alcalins, et, comme tel, les traités d'analyse le classent dans le premier groupe, c'est-à-dire à côté de l'or, de l'arsenic, de l'antimoine, etc..

Il résulte des nombreuses expériences de ce mémoire que le sulfure de platine, tel qu'il se présente à nous dans les conditions analytiques, est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et les sulfures alcalins, et que, s'il est seul dans une dissolution, on n'en trouve pas trace dans le premier groupe. Il appartient donc au deuxième groupe analytique où il doit être classé, à cause de son insolubilité dans l'acide azotique, à côté du mercure.

Mêlé à d'autres sulfures, il peut être entraîné partiellement dans le premier groupe en vertu de ces phénomènes que

l'on observe pour d'autres métaux, et notamment pour le zinc, dans les recherches analytiques.

Des observations analogues sont applicables au sulfure platineux.

Nous donnons, en terminant, la marche à suivre pour rechercher et séparer le platine dans le deuxième groupe à côté du mercure.

XXIII. — **Sur la transformation de l'amidon en glucose par l'eau froide.**

(Bulletin de la Société chimique, t XXXI, p. 10.)

On sait que l'amidon se transforme lentement et partiellement en glucose sous l'influence de l'eau pure maintenue longtemps en ébullition.

Nous montrons que l'empois d'amidon saturé de sel marin, qui rend la masse imputrescible, se transforme complètement à la température ordinaire en un mélange de dextrine et de glucose. Cette transformation s'effectue en l'absence de tout ferment figuré. La détermination des proportions relatives de dextrine et de glucose effectuée par les méthodes chimiques connues a été contrôlée par le pouvoir rotatoire de la dissolution.

On comprend l'intérêt que peut offrir ce dédoublement de la matière amylacée à la température ordinaire dans les questions de physiologie végétale ou animale.

XXIV. — **Des combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec le chlorure cuivreux et de son dosage dans les mélanges gazeux. — Dosage de l'hydrogène arsénié.**

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXXVIII, p. 581.)

On ne connaissait qu'un seul procédé de préparation de l'hydrogène phosphoré pur, et il n'existait aucune méthode

exacte pour le dosage de ce gaz dans les mélanges gazeux.

L'étude des réactifs absorbants m'a conduit à constater que l'hydrogène phosphoré ordinaire se combine au chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique pour donner naissance d'abord à un composé cristallisé Cu^2Cl^2, $2PH^3$, chlorure de cuproso diphosphonium, puis par un excès de gaz à un composé Cu^2Cl^2, $4PH^3$ plus soluble que le précédent.

Comme ces combinaisons ont une légère tension de dissociation à la température ordinaire, et que d'ailleurs elles se détruisent par une douce chaleur, il suffit de les chauffer pour obtenir un dégagement régulier d'hydrogène phosphoré non inflammable et pur ; on a ainsi une source toujours prête et inaltérable de ce gaz, fort employée depuis dans les travaux de recherches et dans les cours.

Le pouvoir absorbant du chlorure cuivreux pour l'hydrogène phosphoré nous fournit de plus un procédé rigoureux pour le dosage de ce gaz dans les mélanges gazeux ; l'absorption se faisant sans précipité ni coloration permet en outre l'usage des appareils si exacts de Doyère.

L'hydrogène arsénié et antimonié sont également absorbés par la solution de chlorure cuivreux mais avec formation de précipité ; ce réactif pourra donc être employé, de préférence au nitrate d'argent, pour doser ces gaz sur la cuve à mercure.

Cette faculté du chlorure cuivreux de s'unir à l'hydrogène phosphoré et de l'abandonner par la chaleur nous donne le seul moyen de séparer ce gaz des mélanges gazeux et de le régénérer en nature. Elle permettra désormais de résoudre un certain nombre de problèmes, par exemple d'établir définitivement s'il se produit de l'hydrogène phosphoré, ainsi qu'on l'a avancé, sans preuves suffisantes, dans la putréfaction de la substance nerveuse.

XXV. — Transformation de l'aldéhyde benzoïque en dicrésyle et anthracène.

(Bulletin de la Société chimique, t. XXXII, p. 483.)

En faisant agir le zinc sur l'aldéhyde benzoïque en vase clos, à la température de 250°, on obtient comme produits principaux du benzoate de zinc et un liquide sirupeux qui donne à la distillation un dicrésyle $C^{14}H^{14}$ et de l'anthracène $C^{14}H^{10}$.

XXVI. — Sur un nouvel eudiomètre.

(Annales de chimie et de physique, 5e série, t. XXIII, p. 124.)

Les eudiomètres employés jusqu'à ce jour dans l'analyse des gaz présentent de sérieux inconvénients. Celui de Gay-Lussac, dont les tiges conductrices de l'étincelle sont mastiquées dans le verre, donne lieu à des pertes fréquentes, il rend d'ailleurs à peu près impossible l'emploi de la pipette Doyère.

Celui de Bunsen, quoique préférable, est fort affaibli par le mode de soudure des fils de platine, et exige que le mélange détonant soit délayé dans une grande masse de gaz inerte, d'ailleurs les gaz restant pour résidu ne peuvent être transvasés exactement par aucune méthode.

Tous ces inconvénients sont évités par notre nouvel eudiomètre aujourd'hui employé dans la plupart des laboratoires. Sa description ne saurait trouver place ici ; je renvoie au texte des *Annales* et aux planches qui l'accompagnent.

XXVII. — Sur la décomposition des formiates métalliques en présence de l'eau. — Production de quelques espèces minérales cristallisées (1re *partie*).

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XCIII, p. 1023.)

L'acide formique étant formé, d'après les expériences de

M. Berthelot, avec absorption de chaleur à partir de l'acide carbonique et de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone et de l'eau, il y avait lieu de penser que la décomposition des formiates par l'eau s'accomplirait avec des caractères spéciaux dignes d'être révélés.

C'est ce qui résulte du travail d'ensemble que j'ai effectué en vue de mettre en lumière le mécanisme de ces décompositions.

Comme l'acide formique dilué peut naître dans ces réactions, j'étudie d'abord l'action d'une chaleur de 175° sur cet acide étendu qui ne donne en cet état que des traces d'oxyde de carbone.

De l'étude de la décomposition des divers formiates, au même degré de dilution et en fonction du temps, il résulte que les formiates alcalins et terreux, à l'exception de celui de chaux, n'éprouvent aucune trace de dissociation ; que les sels de la série magnésienne se scindent, pour les premiers termes du moins, en protoxydes et acide formique qui se dédouble partiellement sous leur influence en acide carbonique et hydrogène.

Les formiates de nickel et de cobalt offrent de plus cette particularité intéressante que, outre leurs oxydes régénérés, ils fournissent une certaine proportion de nickel et de cobalt métalliques.

Le formiate d'étain engendre l'oxyde stanneux noir et, comme les corps précédents, de l'acide carbonique et de l'hydrogène,résultant d'un dédoublement de l'acide formique sous l'influence des oxydes régénérés et que la chaleur seule ne saurait provoquer.

Le formiate de plomb donne, en même temps que ces gaz, du carbonate neutre de plomb cristallisé CO^3Pb que l'on n'avait jamais obtenu par les procédés des laboratoires et qui possède la forme cristalline de la cérusite naturelle. La décomposition a lieu en vertu d'une équation très simple :

$$(CHO^2)^2\ Pb + H^2O = CO^3\ Pb + CO^2 + 4\ H.$$

XXVIII. — Sur la décomposition des formiates métalliques en présence de l'eau. — Production d'espèces minérales cristallisées (2e *partie*).

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XCIII, p. 1082.)

Le formiate de cuivre présente dans sa décomposition par la chaleur en présence de l'eau, des phénomènes singuliers qui nous ont obligé à en faire une étude spéciale et fort approfondie.

A 100° il se transforme d'abord en formiate tribasique de cuivre $(CHO^2)^2$ Cu, 2 (H^2CuO^2), non encore signalé, pour aboutir à une décomposition en oxydule de cuivre cristallisé, acide formique régénéré et gaz carbonique.

A 175° on arrive à une décomposition complète en cuivre métallique cristallisé, acide carbonique et hydrogène. Mais entre l'état initial et final on observe toute une série de transformations successives que nos expériences permettent de démêler, malgré leur superposition partielle et leur complication ; nous en donnons les équations.

Indépendamment de ces résultats imprévus, nous démontrons que l'oxydule du cuivre, l'un des produits de ces transformations, peut, sans subir d'altération sensible, dédoubler l'acide formique en volumes égaux de gaz carbonique et hydrogène. Puis que le gaz hydrogène libre, en présence de l'eau, et à la température relativement basse de 175°, réduit complètement l'oxyde cuivreux à l'état métallique.

Une étude de la décomposition des formiates de mercure et d'argent termine ce long travail d'ensemble ; ajoutons que l'argent métallique spongieux dédouble, d'après nos expériences, l'acide formique en ses gaz générateurs dès la température de 100°.

Le cuivre métallique, l'oxydule de ce métal et l'argent obtenus dans ces réactions sont cristallisés.

M. Berthelot a fait ressortir le haut intérêt de nos travaux

sur les formiates dans les comptes rendus de l'Académie des sciences, voir t. XCIII, p. 1051, et a montré, en outre, comment leurs conséquences s'accordent avec les données de la thermochimie.

XXIX. — **Sur la décomposition de quelques acétates métalliques en présence de l'eau. — Production d'espèces minérales cristallisées.**

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. CXIII, p. 1140.)

Les acétates comparés aux formiates, et à ne considérer que des analogies de formules, devraient se dédoubler en acide carbonique et gaz des marais. Il n'en est rien, en sa qualité de corps exothermique il doit jouir d'une assez grande stabilité; aussi les acétates ne nous ont-ils donné généralement que les produits de leur saponification par l'eau en acide et oxydes métalliques parfois cristallisés.

Nous avons particulièrement étudié les acétates de manganèse, de cobalt, de nickel, de fer, de zinc, d'uranium, de plomb, de cuivre, de mercure et d'argent.

L'acétate d'urane nous a fourni un oxyde d'uranium U^2O^3, $2H^2O$ cristallisé qui n'avait point encore été obtenu en cet état, il appartient au système hexagonal.

L'acétate cuivrique produit, en même temps que de l'acide acétique régénéré et du gaz carbonique, de beaux cristaux d'oxydule de cuivre qui présentent parfois des déformations accidentelles intéressantes au point de vue cristallographique.

Quant aux acétates de mercure ou d'argent, ils se résolvent, par une chauffe prolongée au sein de l'eau, en acide acétique, gaz carbonique, mercure et argent. Ce dernier est en cristaux mêlés à de l'argent filiforme.

XXX. — De la réduction de la magnésie par le charbon et le chlore.

(Rapport sur l'Ecole pratique des Hautes études, p. 44, 1883.)

Je montre que jusqu'à 350° le chlore seul est sans action bien sensible sur la magnésie, mais sous l'influence combinée du chlore et du charbon, la réduction s'effectue dès 200°, et il se forme du chlorure de magnésium à une température relativement basse que l'on était loin de soupçonner. J'étudie ensuite la marche de cette réduction à diverses températures.

XXXI. — Sur une méthode de transformation du phosphate tricalcique en composés chlorés du phosphore.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XCV, p. 1160.)

J'ai constaté que le chlore et le charbon ne réduisent pas le phosphate tricalcique aux températures inférieures au rouge; il en est de même si l'on substitue au carbone l'oxyde de carbone, mais, en faisant agir simultanément le chlore et l'oxyde de carbone sur un mélange de charbon et de phosphate tricalcique, celui-ci est intégralement transformé, même dès la température de 180°, en oxychlorure de phosphore $POCl^3$ qui distille.

$$P^2O^5(CaO)^3 + 6\,CO + 12\,Cl = 2\,PO\,Cl^3 + 6\,CO^2 + 3\,Ca\,Cl^2.$$

Le phénomène se produit en deux phases dont il est inutile de poser les équations.

Cet oxychlorure lui-même peut être changé, par son passage sur du charbon porté au rouge, en trichlorure,

$$PO\,Cl^3 + C = P\,Cl^3 + CO.$$

que l'on convertira par les procédés ordinaires en pentachlorure. Ces divers chlorures traités par l'eau donneront

les acides phosphoreux et phosphorique, et ainsi se trouve réalisée la formation directe de tous les composés chlorés et oxygénés du phosphore, en partant du phosphate de chaux sans passer par le phosphore libre.

Cette nouvelle méthode, action simultanée de l'oxyde de carbone et du chlore en présence d'un corps poreux, le charbon, constitue un puissant moyen de réduction et de chloruration d'une application assez générale. Elle m'a permis de réduire l'alumine et de la convertir complètement en chlorure d'aluminium à la simple température du bain d'huile.

Ces transformations, outre leur intérêt scientifique, présentent cet avantage, au point de vue des applications, de pouvoir être effectuées à ces basses températures dans des vases de verre, et l'on n'a plus à redouter la destruction si rapide des appareils par le feu et les réactifs.

XXXII. — Sur l'ambréine.

(Rapport sur l'École pratique des Hautes études, ann. 1885-86.)

L'ambréine, découverte par Pelletier et Caventou dans l'ambre gris, excrétion du cachalot, est peu connue. J'ai préparé cette substance dans un plus grand état de pureté en vue d'étudier ses propriétés et sa composition, qui, d'après mes analyses, correspond en atomes à la formule brute $C^{23}H^{40}O$.

XXXIII. — Nouvelles réactions colorées des carbures d'hydrogène.

(Rapport sur l'École pratique des Hautes études, ann. 1885-86.)

En étudiant l'action du pentachlorure d'antimoine $SbCl^5$ sur les carbures d'hydrogène en fusion, j'ai trouvé une série de réactions colorées qui, combinées avec quelques autres caractères, pourront servir à reconnaître de très faibles quantités de ces corps. C'est ainsi que l'anthracène et le phénan-

thrène donnent une belle coloration verte avec des traces de matière, le diphényle une coloration violette, l'acénaphtène et le stilbène, dans certaines conditions, une couleur bleue, le triphénylméthane une coloration jaune d'or intense, etc...

Quelques-unes de ces réactions se produisent également au sein des dissolvants neutres tels que le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone; l'anthracène donne alors une combinaison verte insoluble répondant à la formule $C^{14}H^{10},SbCl^5$.

XXXIV. — Sur un nouveau procédé de dosage et de séparation du zinc.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. CVII, p. 341.)

On connaît les difficultés et les lenteurs que présente le dosage rigoureux et fort important du zinc. La précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque ou par l'hydrogène sulfuré en liqueur acétique donne, à des degrés divers, des précipités gélatineux difficiles à laver. La précipitation par le carbonate de soude est souvent incomplète et le précipité entraîne des alcalis que les lavages ne réussissent pas à éliminer complètement; en outre ce mode de dosage ne saurait être appliqué en présence des alcalino-terreux et il ne permet pas la séparation du zinc d'avec les alcalis.

Le procédé que je propose consiste à transformer le sel de zinc à analyser en hyposulfate par l'addition d'un hyposulfate alcalin, ammoniacal, ou alcalino-terreux et à précipiter par l'hydrogène sulfuré; on obtient ainsi un sulfure de zinc grenu, dense, facile à laver et insoluble dans l'acide hyposulfurique devenu libre, si l'on se place dans les conditions indiquées.

Les dosages sont rapides et d'une grande exactitude, ainsi qu'il ressort des analyses consignées dans le Mémoire.

Cette méthode permet, en outre, de séparer le zinc des métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Enfin, comme le fer, le manganèse, etc..., ne sont pas sensi-

blement précipités par l'hydrogène sulfuré en présence des hyposulfates, il en résulte que l'on pourra doser ainsi le zinc et le séparer de ces métaux, sans élimination préalable du fer.

XXXV. — Sur le dosage et la séparation du zinc en présence du fer et du manganèse.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. CX, p. 1196.)

Les procédés proposés, jusqu'à ce jour, pour le dosage difficile du zinc en présence du fer exigent généralement la séparation préalable du fer, sous une forme qui le rend impropre à sa pesée immédiate, et ce métal entraîne avec lui des quantités variables de zinc. De plus, dans l'analyse fréquente des minerais contenant du manganèse, du fer et du zinc, on peut n'avoir en vue que de doser d'abord ou même exclusivement ce dernier. La méthode que je propose réalise ces conditions et affranchit des difficultés sus-indiquées. Elle consiste à traiter le mélange des corps, transformés en hyposulfates, par l'hydrogène sulfuré, de la sorte le zinc seul est précipité, les autres substances sont ensuite dosées par les procédés ordinaires et, circonstance importante, ces séparation peuvent être effectuées en présence de la chaux que l'on rencontre souvent dans la gangue des minerais. De nombreuses analyses, insérées dans ce mémoire, montrent la valeur de la méthode et toute son exactitude.

XXXVI. — Sur le dosage du fer en général et dans le sang en particulier à l'aide des colorimètres (*en cours de publication*).

Lorsque l'on compare, à l'aide d'un colorimètre, deux liquides contenant des poids différents d'une même matière, si l'on appelle p et p' les poids de substance contenus dans

chacun de ces liquides, e et e' les épaisseurs sous lesquelles il faut les considérer pour qu'ils présentent la même teinte, on a la relation suivante :



$$\frac{p}{p'}=\frac{e'}{e}$$

qui permet de trouver la valeur de p, les autres éléments étant déterminés par l'expérience.

Cette méthode a été proposée, il y a peu de temps, en particulier pour le dosage du fer dans le sang. Ce métal étant transformé au préalable en sulfocyanate, donne une solution colorée que l'on compare à une solution type de la même substance ou à un verre de couleur. Ce procédé, d'après son auteur, permettrait de doser ainsi le fer sur de très petites quantités de sang, résultat important pour les études physiologiques et pathologiques, mais il ressort des expériences que j'ai faites à ce sujet que la comparaison de deux solutions de sulfocyanate, de concentration différente, ne conduit pas à la relation indiquée plus haut; il en résulte sur la détermination du fer, des erreurs qui peuvent être considérables et d'autant plus grandes que la concentration du liquide à analyser s'éloigne davantage de celle de la liqueur considérée comme type; en outre ces erreurs varient avec l'épaisseur de la couche du liquide type. Je tire cette conclusion de mes expériences que l'on devra renoncer à ce procédé de dosage du fer dans le sang qui peut conduire, en pathologie ou en physiologie, à des résultats erronés à moins que l'on ne compare des solutions dont les teneurs en fer soient très voisines.

AUTRES PUBLICATIONS

Collaborateur du Dictionnaire de chimie de Wurtz, j'ai publié dans cet ouvrage un grand nombre d'articles importants tels que : *térébène; carbures térébiques; térébenthène et ses dérivés; terpine; terpinol; isotérébenthènes; tétratébenthène; térébenthine; acide térébenthilique; acide térébenzique, acide térébique et diatérébique; acide téréchrysique; acide térétinique; acide terpénique; terpilène; térébangélène; acide térébilénique; térène; terpène; acide terpénylique; terpinylène*, etc.

Comme collaborateur de l'Encyclopédie chimique de M. Frémy, j'ai en outre publié les monographies complètes des acides suivants : *acide formique et formiates*; *acide acétique; acétates, anhydride* et leurs *dérivés de substitution; acides valériques, caproïques, œnanthyliques, isomères,* leurs sels et tous les composés substitués auxquels ils donnent naissance.

Paris. — Typographie A. DAVY, 52, rue Madame. — *Téléphone.*